

Docket No. 10936-57

**PATENT**

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING**

"Express Mail" mailing label #: EL378866768US

Date of Deposit: 12/15, 2000

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Box Patent Application; Assistant Commissioner for Patents; Washington, DC 20231.

*Lauren E. Mann*



**IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Minoru Noguchi et al et al :

Serial No.: To be assigned : Group Art Unit:

Filed: December 15, 2000 : Examiner:

For: **Activated Carbon for Electric Double Layer Capacitor**

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

BOX PATENT APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents

Washington, DC 20231

Dear Sir:

The present Application claims priority under 35 U.S.C. 119 of Japanese Patent Application No. 358427/1999 filed December 17, 1999. A certified copy of the Japanese priority application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

*Holly D. Kozlowski*

Holly D. Kozlowski

Reg. No. 30,468

Dinsmore & Shohl LLP

1900 Chemed Center

255 East Fifth Street

Cincinnati, Ohio 45202

(513) 977-8568

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 1 7 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 5 8 4 2 7 号

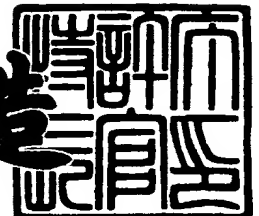
出 願 人  
Applicant (s):

本田技研工業株式会社  
呉羽化学工業株式会社

2 0 0 0 年 1 0 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 4 6 1 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P5692  
【提出日】 平成11年12月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 31/12  
H01G 9/058

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 野口 実

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 沖 尚彦

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 岩井田 学

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

【氏名】 会田 智之

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

【氏名】 永井 愛作

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内

【氏名】 市川 幸男

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代表者】 天野 宏

【代理人】

【識別番号】 100093528

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 繁明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062189

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005882

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素吸着法による  $\alpha_s$  - プロットでの F S (Filling Swing) 量が  $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下である電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項 2】 表面酸素量が 3 % 未満である請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の活性炭を用いて形成された活性炭電極。

【請求項 4】 請求項 3 記載の活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐久性に優れた電気二重層キャパシタ用活性炭に関し、さらに詳しくは、それにより電気二重層キャパシタの分極性電極を構成した場合に、高い静電容量と低い抵抗を示し、しかも耐久性試験後の静電容量保持率と抵抗保持率が共に優れた電気二重層キャパシタを与えることができる電気二重層キャパシタ用活性炭に関する。また、本発明は、このような優れた耐久性を示す活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに、該活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層キャパシタは、大容量かつ長寿命で、急速充電が可能、充・放電が容易、二次電池に比べてサイクル特性に優れている、二次電池の中で最も信頼性の高い Ni - Cd 電池に比べて安価であるといった特徴を有するため、新たなエネルギーデバイスとして、多くの分野で機能的な応用が期待されるようになっている。電気二重層キャパシタは、電子機器のバックアップ電源などの小電力用から、電気自動車やハイブリッドカーの補助電源などの大電力分野への応用も検討

されている。それに伴って、分極性電極に対しても、さらなる高性能化が求められている。

#### 【0003】

電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質との界面に生じる電気二重層に蓄積される容量を利用する大容量のキャパシタである。分極性電極には、比表面積や嵩密度が大きく、電気化学的に不活性であって、電気抵抗が低いことが要求される。活性炭は、これらの要求を満たす電極材料として注目されており、既に活性炭を用いて形成された分極性電極を備えた電気二重層キャパシタが開発されている。

分極性電極を形成する活性炭としては、ヤシ殻、石油ピッチ、石油コークス、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの種々の炭素質原料から得られる活性炭を用いることが提案されている。活性炭は、一般に、炭素質原料を炭化し、次いで、賦活して多孔質化することにより製造されている。活性炭は、細孔と呼ばれる小孔が無数に開いていて、大きな表面積（比表面積という）をもっており、その大きな比表面積が分極性電極として利用されている。

#### 【0004】

このように、活性炭は、電気二重層キャパシタの分極性電極の材料として好適な特性を有している。しかしながら、従来提案されている活性炭は、分極性電極とした場合に、耐久性の点で十分ではなかった。すなわち、従来の活性炭を用いて形成した分極性電極を備えた電気二重層キャパシタは、初期特性が良好であっても、使用中に静電容量の低下や抵抗の上昇などにより、性能が劣化するという問題を有していた。電気二重層キャパシタの分極性電極材料には、作動電圧領域に分極されていても、電解質または電解液溶媒と電気化学的反応を起こさず、同時に、電極材料自体の酸化還元反応が起こらないことが要求される。電気二重層キャパシタは、例えば、バックアップ電源として機器中に搭載された場合、常に電圧が印加された状態に保持されるため、このような反応が僅かでも起こると、長期間の使用において、性能劣化が著しくなる。

#### 【0005】

活性炭は、その細孔の分布、細孔の容積、表面官能基量などの表面物性が、電気二重層キャパシタの分極性電極として用いた場合に、その特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。従来、電圧印加に対する長期信頼性を改良する方法として、表面官能基量を低減する方法が提案されている [Hiratsuka et al. DENKI KAGAKU, vol.59, No.7, p.607-613(1991)]。具体的には、該文献によれば、表面官能基量の尺度として元素分析法による活性炭中の酸素量に着目し、酸素量の少ない活性炭から形成した分極性電極ほど、電圧印加に対する性能劣化が少ない関係にあることが解明されている。同様に、表面の酸性官能基の濃度を低減した炭素材料からなる分極性電極（特公平 6 - 5 6 8 2 7 号公報）、還元剤で処理して表面酸化物を除去した活性炭からなる分極性電極（特開平 5 - 1 0 1 9 8 0 号公報、特開平 7 - 2 0 1 6 7 4 号公報）などを使用することにより、電気二重層キャパシタの長期信頼性を向上させる方法が提案されている。

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの従来技術により改質された活性炭からなる分極性電極を用いても、電気二重層キャパシタの耐久性は、未だ十分ではなく、長期間の使用中に静電容量の低下と抵抗の上昇により性能が劣化するという問題があった。また、単に活性炭の比表面積を調整する方法では、耐久性を改善することはできない。したがって、年々高まっていく電気二重層キャパシタに対する高性能化の要求の下では、さらなる大幅な改良が求められている。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐久性に優れた電気二重層キャパシタ用活性炭を提供することにある。また、本発明の目的は、この活性炭を用いて形成された活性炭電極を提供することにある。さらに、本発明の目的は、この活性炭電極を分極性電極として備え、耐久性が顕著に改善された電気二重層キャパシタを提供することにある。

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、活性炭に対する窒素吸着法による  $\alpha_s$  - プロットでの F S (Filling Swing; F - スイング) 量に

着目し、この F S 量が一定値以下の活性炭を用いて分極性電極を形成することにより、長期間の使用によっても、初期の静電容量と抵抗が十分に保持され、耐久性が顕著に改善された電気二重層キャパシタの得られることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

かくして本発明によれば、窒素吸着法による  $\alpha_s$ －プロットでの F S (Filling Swing) 量が  $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下である電気二重層キャパシタ用活性炭が提供される。

また、本発明によれば、該活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに、該活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタが提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の活性炭は、窒素吸着法による  $\alpha_s$ －プロットでの F S (Filling Swing) 量が  $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下であることが必須である。本発明において窒素吸着法による  $\alpha_s$ －プロットでの F S 量とは、Setoyama et al. Carbon, vol.36, No.10, p.1459-1467(1998)に開示されている方法に従って、活性炭に対する窒素  $\alpha_s$ －プロット(nitrogen  $\alpha_s$ -plots for activated carbons)を図1に示すように作成した場合、 $\alpha_s = 1.0$  未満の位置における、全表面積を与える原点を通る直線からのずれ(deviation)の面積として定義されるものである。

【0011】

一般に、気体吸着法によれば、多孔質炭素材料の比表面積、細孔容量などの知見が得られる。吸着測定は、温度一定の条件で行われ、吸着等温線〔縦軸＝吸着量、横軸＝相対圧 ( $P/P_0$ )〕とよばれる平衡圧力と吸着量との関係が求められる。測定は、吸着分子の沸点で行われるのが一般的であり、プローブとして代表的な窒素分子吸着の場合には、77 Kで測定される。標準等温線における  $P/P_0 = 0.4$  での吸着量で、各相対圧での吸着量を割った値が  $\alpha_s$  値と定義される。 $P/P_0$  表示を  $\alpha_s$  表示に変換すると、試料の吸着等温線を標準等温線と比較できる。比較対象となる等温線の各測定点での吸着量を各  $P/P_0$  に対応した



$\alpha_s$  値に対してプロットすると、 $\alpha_s$  プロットが作成できる。図 1 に示す原点からの直線の勾配から全表面積が求められる。高圧部からの外挿直線（点線）の勾配から外表面積が求められる。図 1 において、外挿直線から測定点がずれる領域があるが、これは細孔内で高められた表面-分子間または分子間相互作用の寄与によるものであり、F-スイング（FS）と濃縮スイング（C-スイング：図 1 の場合には現れていない）とに分類される。本発明では、図 1 に示す FS に着目したものである。

## 【0012】

$\alpha_s$  -プロットの縦軸を吸着量  $\text{cm}^3 / \text{g STP}$  で表示すれば、横軸  $\alpha_s$  は無次元数なので、FS 量の単位は、 $\text{cm}^3 / \text{g STP}$  で与えられる。上記文献において、FS は、非常に小さな細孔表面からの強い分子吸着場により生じ、主として径 0.7 nm 以下の細孔により支配されると説明されている。したがって、FS 量が  $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  超過の活性炭を用いて分極性電極とした場合、強い分子吸着場を作る細孔内に電解液溶媒や電解質（イオン）などが強く束縛され、電極材料自体の酸化や還元などの反応を起こす確率が高くなるため、耐久性が劣るものと推定される。一方、FS 量が  $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下の活性炭は、強い分子吸着場を作る細孔が少ないため、溶媒やイオンなどとの反応が少なくなり、耐久性に優れるものと推定される。

## 【0013】

本発明の活性炭において、FS 量は、好ましくは  $25 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下、より好ましくは  $23 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$  以下である。FS 量の下限は、特に限定されない。ここで、STP とは、標準状態（温度 = 0℃、圧力 = 1 気圧）を意味する。

活性炭原料としては、例えば、ヤシ殻、石油ピッチ、石炭ピッチ、石油コークス、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などの炭素質原料を使用することができる。活性炭の製造方法としては、活性炭原料を炭化及び／または賦活する方法を挙げることができる。賦活方法としては、例えば、ガス賦活法、薬品賦活法などを挙げることができる。

## 【0014】

炭化方法としては、窒素ガス、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、一酸化炭素、燃焼排ガス、これらの混合ガスなどの不活性ガスを使用して、活性炭原料を300～850℃の比較的低温で焼成する方法が挙げられる。ガス賦活法では、一般に、活性炭原料を炭化した後、700～1500℃の温度で、水蒸気、一酸化炭素、酸素、燃焼排ガスの混合ガスと接触反応させて賦活させる。ガス賦活法は、ヤシ殻やピッチ原料などに好適である。薬品賦活法では、塩化亜鉛、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、ほう酸、りん酸、硫酸、塩酸などの存在下に、活性炭原料を炭化及び／または賦活させる。炭化・賦活条件は、通常、400～1100℃程度であるが、薬品の種類によって、温度条件等は変動する。例えば、塩化亜鉛を用いて炭化・賦活を行う場合には、塩化亜鉛の沸点（732℃）以下の温度で行う。活性炭原料や炭化・賦活法の種類によっては、炭化のみでもよいが、通常は、炭化と賦活を行うことが好ましい。また、炭化・賦活処理の後、得られた活性炭を、必要に応じて、2次賦活以上の高次の賦活処理に付することもできる。

## 【0015】

本発明の活性炭は、FS量が $27\text{ cm}^3/\text{g STP}$ 以下であればよく、その原料や製造方法などに格別の限定はないが、例えば、薬品賦活法では、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛を用い、樹脂に対する塩化亜鉛の使用量を少なめに設定したり、水の量を加減したり、炭化・賦活温度を塩化亜鉛の沸点近傍の高温に設定したり、あるいはこれらを組み合わせるなどの条件を選択することにより、FS量を所望の範囲に調整することができる。ただし、本発明は、このような特定の方法により得られる活性炭に限定されるものではない。

## 【0016】

本発明の活性炭は、より優れた耐久性を達成するために、表面酸素量を3%未満とすることが好ましい。活性炭の表面酸素量は、X線光電子分光法で測定することができる。活性炭の表面酸素量は、2%以下とすることがより好ましい。活性炭の表面酸素量を小さくするには、例えば、炭化及び／または賦活により得られた炭化物を窒素気流中で高温で処理する方法が挙げられる。

本発明の活性炭は、静電容量の観点から、窒素吸着BET法による比表面積が

500～5000 m<sup>2</sup> / gであることが好ましく、800～4000 m<sup>2</sup> / gであることがより好ましい。

【0017】

本発明の活性炭電極は、本発明の活性炭を用いて形成される。活性炭電極を製造するには、通常、活性炭とバインダー、必要に応じて、導電性アセチレンブラックなどの添加剤とを混練し、所定の電極形状に賦形すればよい。バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などが挙げられる。より具体的に、活性炭電極の製造方法としては、活性炭、導電材、バインダーなどからなる混合物に溶剤を添加して混合スラリーとしたものを集電体に塗布または浸漬し、乾燥する方法（例えば、特開平 10－64765 号公報）、活性炭、導電材、溶剤に不溶のバインダーなどからなる混合物に溶剤を添加して混練り成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後、プレス及び熱処理乾燥する方法などを例示することができる。

【0018】

本発明の電気二重層キャパシタは、本発明の活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタであれば特に限定されない。電気二重層キャパシタの具体例としては、図3に示す構造のものがある。図3は、単セルの電気二重層キャパシタの一例の断面図である。この電気二重層キャパシタは、2つの分極性電極1，1によりセパレーター2を挟み、それをさらに集電板（集電極）3，3で挟んだ構造のものを、電解液を入れたケース4，4内に、パッキング5を介して封入したものである。電解液としては、非水溶媒系及び水系のいずれでもよい。非水溶媒系では、有機溶媒に電解質を溶解したものが用いられる。非水溶媒系電解液の代表的なものとしては、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$  のプロピレンカーボネート溶液を挙げることができる。

本発明の活性炭を用いて形成された活性炭電極は、特に電気二重層キャパシタの分極性電極として好適であり、優れた耐久性を示す。

【0019】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

特性の評価方法は、以下のとおりである。

#### (1) F S 量

高速比表面積・細孔分布測定装置〔島津製作所製 A S A P 2 0 0 0〕を使用して、7 7 Kでの活性炭の窒素吸着等温線を測定し、得られた吸着等温線から Carbon, vol.36, No.10, p.1459-1467(1998) に開示されている方法に従って、 $\alpha s$  プロットを作成し、その際、図 1 に示すように、全表面積を与える原点を通る直線からのずれの面積として F S (Filling Swing) 量 ( $\text{cm}^3 / \text{g STP}$ ) を求めた。

#### 【0 0 2 0】

#### (2) 表面酸素量

活性炭の表面酸素量は、X線光電子分光法により測定した。

#### (3) 耐久性

活性炭を用いて分極性電極を作製し、次いで、この分極性電極を備えた電気二重層キャパシタを作製して、静電容量及び抵抗を測定した。静電容量及び抵抗の測定は、初期値と、温度 7 0℃、電圧 2. 5 V で 1 2 時間処理後の値を求め、各保持率を算出した。保持率 (%) は、(処理後物性値 / 処理前物性値)  $\times$  1 0 0 として表した。保持率が 1 0 0 % に近いほど、耐久性に優れることを示す。

#### 【0 0 2 1】

#### (4) 静電容量

電気二重層キャパシタの放電曲線(放電電圧－放電時間)から放電エネルギー(放電電圧 $\times$ 電流)の時間の積分値として合計放電エネルギー( $\text{W} \cdot \text{s}$ )を求めて、静電容量( $\text{F}$ ) =  $[2 \times \text{合計放電エネルギー}(\text{W} \cdot \text{s})] / [\text{放電開始電圧}(\text{V})]^2$  の式から静電容量を求めた。

#### (5) 抵抗

放電曲線(放電電圧－放電時間)において、電圧が放電開始電圧の 7 5 % 及び 5 0 % になる 2 点で直線を引き、放電開始 0 分に外挿して電位を求める。外挿により求めた電位を放電開始電圧 2. 3 V より差し引き、放電開始時の電圧降下と

した。次に、電圧降下を放電電流で除して、抵抗値とした。

【0022】

(6) 比表面積

BETの式から誘導された近似式： $V_m = 1 / [V(1-x)]$  を用いて液体窒素温度における窒素吸着による1点法（相対圧力 $x = 0.3$ ）により $V_m$ を求め、次式により活性炭の窒素吸着BET法による比表面積を求めた。

$$\text{比表面積} = 4.35 \times V_m \quad (\text{m}^2 / \text{g})$$

ここで、 $V_m$ は、試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量（ $\text{cm}^3 / \text{g}$ ）、 $V$ は、実測される吸着量（ $\text{cm}^3 / \text{g}$ ）、 $x$ は、相対圧力である。

具体的には、MICROMERITICS社製 Flow Sorb II 2300を用いて、以下のようにして液体窒素温度における活性炭への窒素の吸着量を測定した。粒子径約 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ に粉砕した活性炭を試料管に充填し、窒素ガスを30モル%濃度で含有するヘリウムガスを流しながら、試料管を $-196^\circ\text{C}$ に冷却し、活性炭に窒素を吸着させる。次に、試料管を室温に戻す。このとき試料から脱離してくる窒素量を熱伝導型検出器で測定し、吸着ガス量 $V$ とした。

【0023】

[実施例1]

ポリ塩化ビニリデン粉末と塩化亜鉛と水を、重量比で $100/40/10$ の割合で混合後、窒素気流中、 $730^\circ\text{C}$ まで $100^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、 $730^\circ\text{C}$ で12時間保持して、炭化と賦活を行った。得られた炭化物を水洗 $130^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $150$ メッシュ以下の粒径になるまで粉砕して、活性炭を得た。得られた活性炭を用いて、以下のようにして活性炭電極と電気二重層キャパシタを作製した。

①活性炭の乾燥

活性炭を減圧乾燥器中 $150^\circ\text{C}$ で1分間乾燥させた後、サンプル瓶に入れ、シールテープを巻いて密封し、シリカゲル入りデシケータに入れて常温まで冷却した（その間、約15分間）。

②活性炭の混練

導電性アセチレンブラック10重量部を乳鉢ですりつぶした。乾燥した活性炭

を速やかに 80 重量部計量し、乳鉢に入れて導電性アセチレンブラックと良く混練した。次に、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粉末 10 重量部を乳鉢に入れて良く攪拌した後、乳棒で混練し、全体をガム状にまとめた。このガム状物を薬包紙に包み、1 時間大気中に放置し、電極用試料を調製した。

【0024】

### ③活性炭電極の作製

上記ガム状の電極用試料を剃刀の刃で刻み、円形の金型に入れ、200 MPa の圧力下で 5 分間加圧成形して活性炭電極を作製した。活性炭電極の厚みを厚み計で測定し、体積を算出した。

### ④電気二重層キャパシタの作製

アルミニウムの 2 枚の集電板のそれぞれに、導電性カーボンプラックとヒドロキシメチルセルロースと水の混合物からなる導電性ペーストを塗り、半乾きの状態で電極を貼り付けた。ガラス繊維製フィルター (ADVANTEC 社製: GA-200) をセパレーターとして、これを 2 つの活性炭電極で挟み、PTFE 製のセルに組み込んだ。その後、減圧乾燥器中で 150℃ で 3 時間乾燥し、露点 -90℃ 以下のグローブボックス内で放冷した。次いで、電解液を添加してセルを組み上げた。電解液として、 $(C_2H_5)_4NBF_4$  / プロピレンカーボネート (1 mol/L) 溶液を用いた。

特性を評価結果を表 1 に示す。

【0025】

### 〔実施例 2〕

実施例 1 において、150 メッシュ以下の粒径になるまで粉碎した後、窒素気流中 700℃ で 2 時間処理したこと以外は同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭を使用して、実施例 1 と同様にして活性炭電極と電気二重層キャパシタを作製し、特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0026】

### 〔実施例 3〕

石油系ピッチを 260℃ で 1 時間空気酸化した後、窒素気流中 500℃ で 1 時間炭化し、次いで、900℃ の水蒸気で賦活を行った。その後、150 メッシュ

以下の粒径になるまで粉碎し、窒素気流中 700℃で 2 時間処理して、活性炭を得た。得られた活性炭を使用して、実施例 1 と同様にして活性炭電極と電気二重層キャパシタを作製し、特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0027】

〔実施例 4〕

ポリ塩化ビニリデン粉末と塩化亜鉛と水を重量比で 100/100/5 の割合で混合後、窒素気流中、730℃まで 100℃/分の昇温速度で昇温し、730℃で 12 時間保持し、炭化と賦活を行った。得られた炭化物を水洗 130℃で乾燥し、150 メッシュ以下の粒径になるまで粉碎した後、窒素気流中 700℃で 2 時間処理して、活性炭を得た。得られた活性炭を使用して、実施例 1 と同様にして活性炭電極と電気二重層キャパシタを作製し、特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0028】

〔比較例 1〕

ポリ塩化ビニリデン粉末と塩化亜鉛とを重量比で 100/100 の割合で混合後、窒素気流中、730℃まで 100℃/min で昇温し、730℃で 12 時間保持し、炭化と賦活を行った。得られた炭化物を水洗 130℃で乾燥し、150 メッシュ以下の粒径になるまで粉碎した後、窒素気流中 700℃で 2 時間処理して、活性炭を得た。得られた活性炭を使用して、実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを作成し、特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

	活性炭の特性			耐久性試験の評価結果					
	F S 量 cm <sup>3</sup> /gSTP	酸素量 %	比 表 面 積 m <sup>2</sup> /g	初期値		試験後		容 量 保持率 %	抵 抗 保持率 %
				F	Ω	F	Ω		
実施例 1	18.4	4.1	1600	9.55	1.05	9.00	1.16	94	110
実施例 2	18.6	1.3	1570	9.52	1.08	9.49	1.11	100	103
実施例 3	17.1	1.5	1120	8.40	0.45	8.40	0.45	100	100
実施例 4	24.4	0.9	1580	13.35	0.45	11.69	0.53	88	118
比較例 1	32.0	1.0	1610	15.08	1.89	5.77	2.78	38	147

【0030】

表 1 の実験データの内、酸素量の少ない実施例 2～4 及び比較例 1 の結果を図 2 に示した。表 1 及び図 2 に示されるように、F S 量と耐久性試験での物性保持率は、非常に良い対応関係にある。また、比較例 1 のように、酸素量が少なくても F S 量が多い活性炭では、耐久性に劣るのに対して、実施例 1 のように、酸素量が比較的あっても F S 量が少ない活性炭は、耐久性に優れている。以上のように、F S 量が  $27 \text{ cm}^3/\text{g STP}$  以下の活性炭は、優れた耐久性を示すことがわかる。

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、電気二重層キャパシタの分極性電極を構成した場合に、高い静電容量と低い抵抗を示し、しかも耐久性試験後の静電容量保持率と抵抗保持率が共に優れた電気二重層キャパシタを与えることができる耐久性に優れた電気二重層キャパシタ用活性炭が提供される。また、本発明によれば、当該活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに、当該活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタが提供される。

【図面の簡単な説明】



【図 1】

窒素吸着法による  $\alpha_s$ －プロットと F S (filling swing) 量の説明図。

【図 2】

実施例及び比較例で得られた静電容量保持率及び抵抗保持率と、F S 量との関係を示すグラフ。

【図 3】

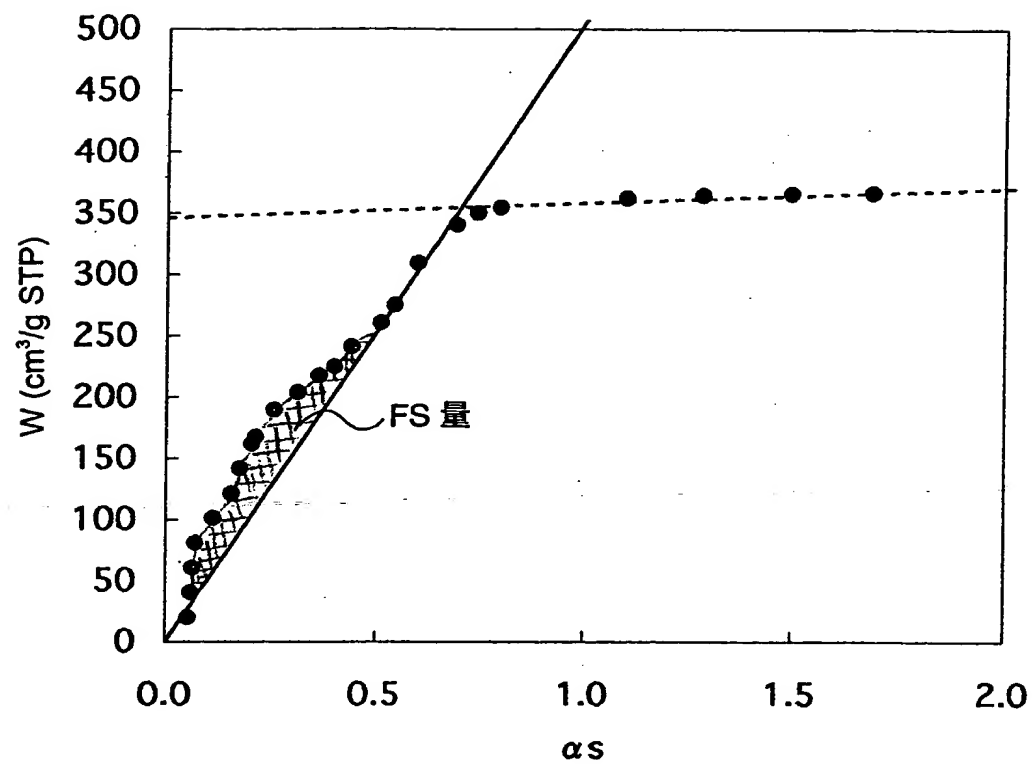
単セルの電気二重層キャパシタの一例の断面図。

【符号の説明】

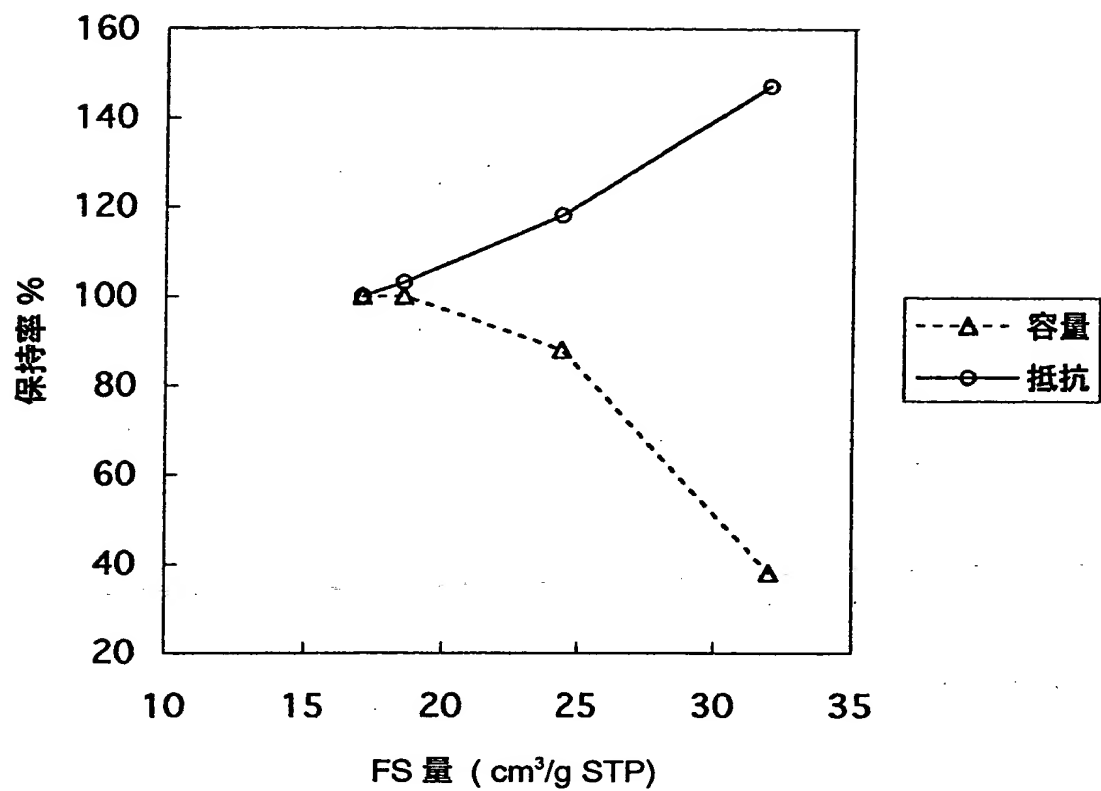
- 1 : 分極性電極
- 2 : セパレーター
- 3 : 集電板 (集電極)
- 4 : 電解液を入れたケース
- 5 : パッキング

【書類名】 図面

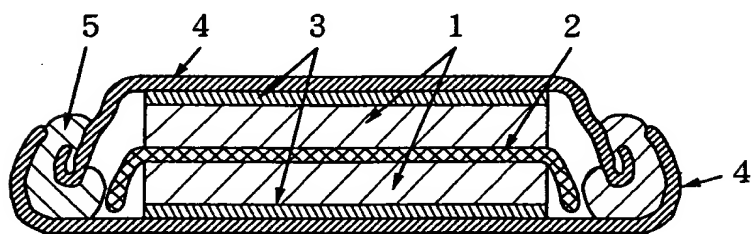
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性に優れた電気二重層キャパシタ用活性炭、この活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに、この活性炭電極を分極性電極として備え、耐久性が顕著に改善された電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 窒素吸着法による $\alpha_s$  - プロットでのFS (Filling Swing) 量が $27 \text{ cm}^3 / \text{g STP}$ 以下である電気二重層キャパシタ用活性炭。該活性炭を用いて形成された活性炭電極。該活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタ。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001100]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号  
氏 名 呉羽化学工業株式会社